

백색 LED용 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 백색 형광체의 발광특성

유 일[†]
동의대학교 교양대학

Luminescent Characteristics of Eu^{2+} -Doped $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ White Phosphors for LED

Il Yu[†]

College of Liberal Studies, Dong-Eui University Busan 47340, Republic of Korea

(Received June 29, 2018 : Revised July 18, 2018 : Accepted July 30, 2018)

Abstract $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.003, 0.005, 0.007, 0.01, 0.03$ mol) white phosphors for Light Emitting Diodes(LED) are synthesized with different concentrations of Eu^{2+} ions using a solid state reaction method. The crystal structures, surface and optical properties of the phosphors are investigated using X-Ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscope(SEM) and photoluminescence(PL). The X-Ray Diffraction results reveals that the crystal structure of the $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ is a monoclinic system. The particle size of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ white phosphors is about 1~5 μm , as confirmed by SEM images. The maximum emission spectra of the phosphors are observed at 0.01 mol Eu^{2+} concentration. The decrease in PL intensity in the $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ white phosphors with Eu^{2+} concentration is interpreted by concentration quenching. The International Commission on Illumination(CIE) coordinate of 0.01 mol Eu doped $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ is $X = 0.2136, Y = 0.3771$.

Key words $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Eu^{2+} , luminescence.

1. 서 론

현재 백색 LED(light emitting diode)는 각각의 적색, 녹색 그리고 청색 LED를 조합하거나, 청색계 단일 LED에 황색 형광체를 도포하는 방법, 그리고 자외선 발광 LED에 적색, 녹색 그리고 청색 형광체를 적용하는 방법이 있다. 고휘도 청색 LED가 상용화됨에 따라 YAG:Ce 황색 형광체를 접목시킨 백색 LED가 개발 되었다. 그러나 가시광선 영역에서 우수한 발광특성을 가지는 YAG:Ce 형광체를 제외한 일반적인 형광체는 380 nm 이상의 근자외선 영역에서 휘도는 낮다.¹⁾

이 같은 문제를 해결하기 위하여 가시광선 영역에 해당하는 에너지 준위를 가지는 희토류 활성체 이온에 대한 연구가 진행되어 왔다. 활성체는 모체로부터 에너지를 전달 받아 가전자대와 전도대간의 에너지 전이에 의해 빛을 방출한다. 또한 활성체는 모체의 양이온과 크

기가 비슷해야 격자 불일치로 인한 에너지 손실이 적다.

Eu^{2+} 등과 같은 희토류 이온이 첨가된 형광체는 평판 디스플레이와 백색 LED의 급성장으로 수요가 크게 증가하였다.

희토류 원소의 발광 특징은 채워지지 않은 $4f$ 전자들의 내부 전이에 의해 색 순도가 좋고, 외부 전자들의 차폐효과에 의해 모체 결정장의 변화에 덜 민감하다는 장점이 있다.²⁾

알칼리토금속 실리케이트는 결정구조가 안정되어 있고, 원재료들이 저렴하여 형광체의 모체 결정으로 많이 이용되어 왔다.

Jiang과 Lihui 등은 Eu^{2+} 와 Ce^{3+} 가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체에서 활성체 농도의 변화에 따른 발광 특성을 연구하였다.³⁻⁴⁾

그리고 S.S. Yi는 Eu^{2+} 가 첨가된 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체에서 소결 온도에 따른 발광 특성의 변화를 연구하였다.⁵⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu, Dong Eui Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

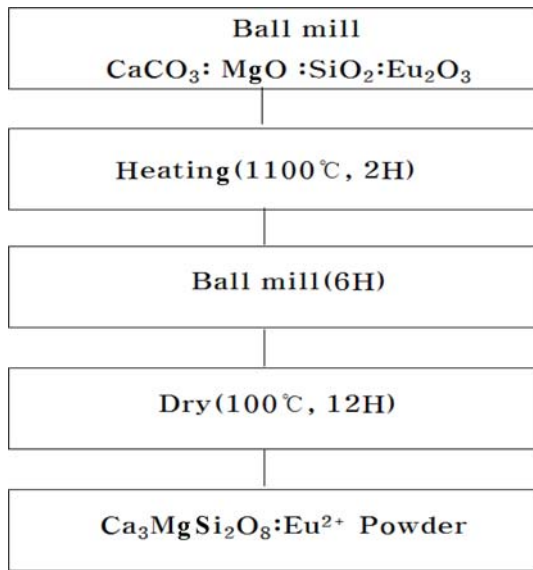


Fig. 1. Fabrication process for $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ white phosphors.

기존의 알칼리토금속 실리케이트계 형광체의 연구는 254 nm와 365 nm의 자외선을 여기원으로 발광 특성을 조사하였다.

그러나 백색 LED용 형광체 개발을 위해서는 청색 LED에서 나오는 405 nm나 450 nm의 빛을 여기원으로 형광체를 연구하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에 희토류 이온인 Eu를 활성체로 첨가하여 Eu의 농도에 따른 형광체의 발광을 xenon 램프의 405 nm의 빛을 여기원으로 발광 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 고상반응법에 의한 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 제조의 개략적인 공정을 나타내었다.

Eu^{2+} 이 첨가된 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 분말시료는 CaCO_3 (99.9%, Aldrich), MgO (99.9%, Aldrich), SiO_2 (99.9%, Aldrich), Eu_2O_3 (99.9%, Aldrich)을 출발 원료로 사용하여 고상반응법으로 준비하였다. 활성체로 첨가된 희토류 금속인 Eu_2O_3 는 함량을 0.003 mol, 0.005 mol, 0.007 mol, 0.01 mol, 그리고 0.03 mol로 변화시키며 첨가하였다. 합성에 앞서 형광체 원료 분말은 ball mill 과정을 통하여 균일하게 혼합한 후에 1100 °C 온도에서 2시간 동안 고상반응법으로 합성하였다. 제조된 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 6시간 ball mill 후에 100 °C 건조기에서 12시간 건조하였다.

$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 결정구조 및 입자 형태는 X 선회절기(x-ray diffraction, XRD RIGAKU)와 주사전자

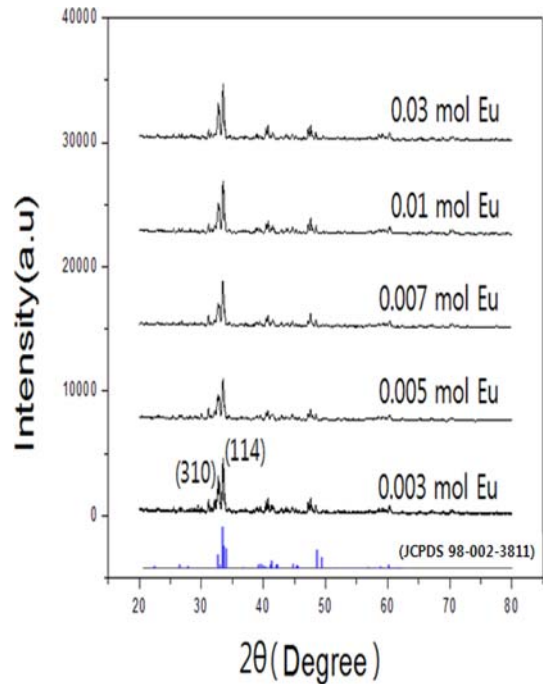


Fig. 2. XRD Patterns of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ white phosphors for various Eu concentrations.

현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 확인하였다. Photoluminescence(PL)는 여기 광원으로 xenon 램프의 405 nm를 여기원으로 발광특성을 조사 하였다. 발광 스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 380 nm ~ 680 nm의 범위에서 발광 특성 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 XRD

Fig. 2는 고상반응법으로 제조한 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말 시료를 Eu 농도 변화에 따른 XRD 변화를 측정된 결과를 나타낸 것이다. $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 의 XRD는 Eu의 농도와 관계없이 33° 부근에서 XRD 세기가 최대값을 가지는 (114) 피크가 관측되었고, 제조된 형광체 분말은 JCPDS 98-002-3811과 일치하는 단사정계(monoclinic system)의 결정 구조를 나타내었다. $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 Eu의 농도에 관계없이 주 피크 (114), (310)면이 나타났다.

3.2 SEM

Fig. 3은 1100 °C에서 열처리한 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 백색 형광체의 Eu 농도 변화에 따른 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 Eu의 농도가 0.003 mol 일 때 형광체는 Eu를 첨가한 다른 시료와 비교해서 가장 구형이 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있었고, 형광체의 크기는

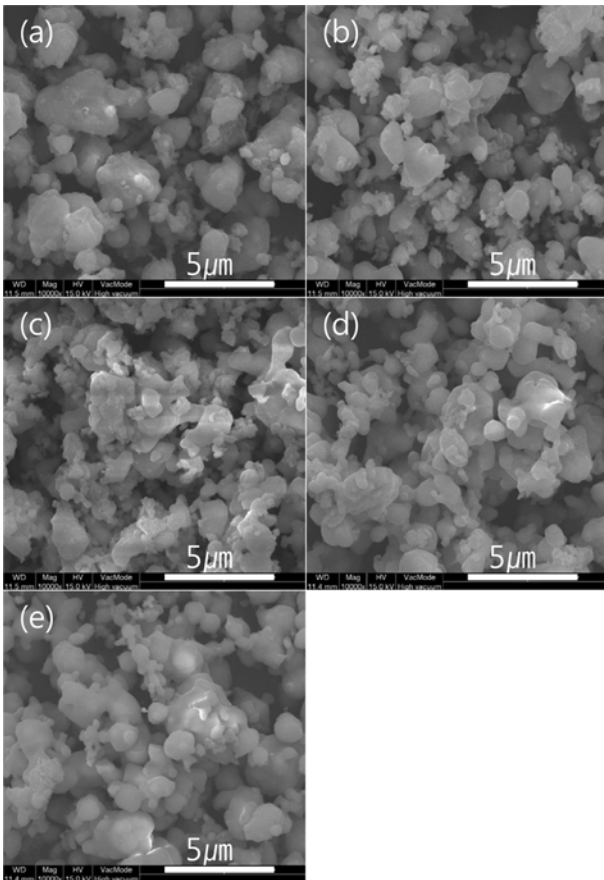


Fig. 3. SEM image of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for various Eu concentration. (a) 0.003 mol, (b) 0.005 mol, (c) 0.007 mol, (d) 0.01 mol, (e) 0.03 mol.

1~5 μm 로 관찰되었다. Eu의 농도가 증가함에 따라 입자가 응집되는 것을 알 수 있다.

3.3 PL

Fig. 4는 1100 °C에서 열처리한 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말에 대하여 405 nm의 파장의 빛으로 여기한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu의 함량과 관계없이 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 487 nm에서 나타나는 PL 스펙트럼은 Eu 이온의 4f-5d 전이에 기인한다.⁶⁾ 그림에서와 같이 PL 세기는 Eu의 농도가 0.01 mol 일 때 발광의 세기가 최대로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에서 Eu 농도가 0.003~0.01 mol까지 PL의 세기는 증가하였으나 그 이상의 농도 0.03 mol에서 PL의 세기는 급격하게 감소하였다.

이 같은 현상은 형광체에서 활성체의 농도를 특정 임계값 이상 첨가 할 경우에 발광의 세기가 감소하는 농도 소광(concentration quenching)으로 설명 할 수 있다.⁷⁾

즉, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에서 Eu^{2+} 의 농도가 임계값 이하에서는 이웃한 Eu^{2+} 로 에너지 전달 확률보다 Eu^{2+}

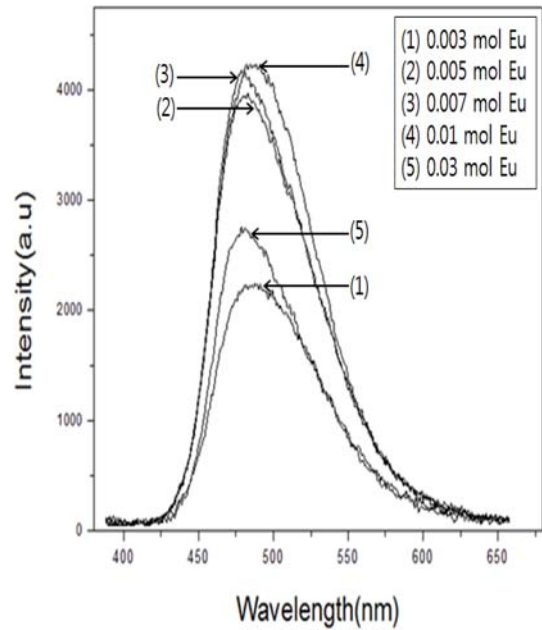


Fig. 4. PL spectra of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for various Eu concentration under 405 nm excitation.

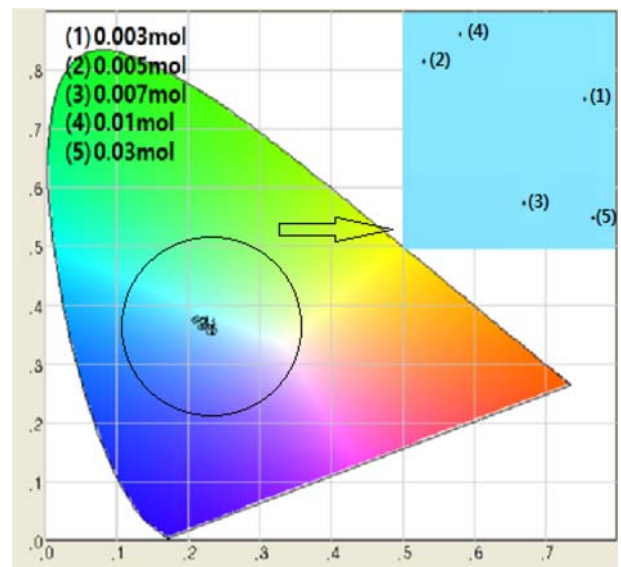


Fig. 5. CIE diagram of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ white phosphors of various Eu concentration under the 405 nm excitation.

의 발광 확률이 높아 자체 발광하지만 Eu^{2+} 농도가 증가함에 따라 농도의 임계값 이상에서는 Eu^{2+} 이온의 발광 확률보다 이웃한 Eu^{2+} 이온으로의 에너지 전달 확률이 높아 비 발광한다.

3.4 CIE diagram

Fig. 5와 Table 1은 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 백색 형광체의 Eu 농도에 따른 CIE 좌표계를 나타낸 것이다.

형광체에서 Eu의 농도가 0.01 mol일 때 CIE 색 좌표

Table 1. CIE coordinates of $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors under 405 nm excitation.

Eu concentration	CIE X	CIE Y
(1) 0.003 mol	0.2226	0.3718
(2) 0.005 mol	0.2110	0.3749
(3) 0.007 mol	0.2186	0.3636
(4) 0.01 mol	0.2136	0.3771
(5) 0.03 mol	0.2232	0.3623

는 $X = 0.2136$, $Y = 0.3771$, 발광색은 백색에 가장 가까운 청백색의 발광이 나타나는 것을 확인하였다. 또한 Eu의 농도 변화와 함께 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 CIE 색좌표의 X와 Y 값도 변화였다.

4. 결 론

본 연구에서 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 백색 형광체는 활성체 Eu^{2+} 이온의 농도를 변화시키면서 고상반응법으로 합성하였다. XRD 결과, $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 Eu의 농도에 관계없이 단사정계(monoclinic system)의 결정 구조를 나타내었다. $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에서 Eu농도 변화에 따른 PL 세기는 Eu의 농도가 0.01 mol일 때 최

대로 나타났다. Eu의 농도가 0.01 mol 일 때 CIE 좌표계에서 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체의 색 좌표는 $X = 0.2136$, $Y = 0.3771$ 의 청백색의 발광이 나타났다.

Acknowledgement

This Work was supported by Dong-eui University Foundation Grant(2018).

References

1. I. Yu, J. Korean Soc. Imaging Sci. Technol., **16**, 1 (2010) (in Korean).
2. L. Tian and S. I. Mho, Solid State Commun. **125**, 647 (2003).
3. L. Jiang, C. Chang, D. Mao and C. Feng, Mater. Sci. Eng., B, **103**, 271 (2003).
4. H. Lihui, Z. Xiao and L. Xingren, J. Alloys Compd., **305**, 14 (2000).
5. S. S. Yi, Sae Mulli, **507**, 6 (2008) (in Korean).
6. Y. H. Park and J. S Kim, J. Korean Soc. Imaging Sci. Technol., **13**, 1 (2007) (in Korean).
7. J. H. Ryu, S. J. Yoon and I. Yu, J. Mater. Res., **24**, 339 (2014) (in Korean).